

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



23 SEP 2004



(43) 国際公開日
2003 年 10 月 2 日 (02.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/081340 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G03G 9/087 市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 三洋化成工業株式会社内 Kyoto (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/03625
- (22) 国際出願日: 2003 年 3 月 25 日 (25.03.2003) (74) 代理人: 安富 康男, 外(YASUTOMI, Yasuo et al.); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 2 0 号 中央ビル Osaka (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): CN, US.
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- (30) 優先権データ:
特願2002-84608 2002 年 3 月 25 日 (25.03.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 三洋化成工業株式会社 (SANYO CHEMICAL INDUSTRIES, LTD.) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都市 東山区一橋野本町 1 1 番地の 1 Kyoto (JP). 添付公開書類:
— 国際調査報告書
— 請求の範囲の補正の期限前の公開であり、補正書受領の際には再公開される。
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 山白 高嗣 (YAMASHIRO, Takashi) [JP/JP]; 〒605-0995 京都府 京都

(54) Title: TONER BINDER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY AND TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

(54) 発明の名称: 電子写真用トナーバインダー及び電子写真用トナー

(57) Abstract: A toner binder for electrophotography, comprising a polyester resin composed of an acid component and an alcohol component, the alcohol component containing a polyoxyalkylene ether of bisphenol (A), wherein the content of unreacted bisphenol in the polyester resin is 15 ppm or less.

(57) 要約: ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル (A) を含有するアルコール成分と酸成分から構成されるポリエステル樹脂からなる電子写真用トナーバインダーであって、該ポリエステル樹脂中の未反応のビスフェノール類の含有量が 15 ppm 以下である電子写真用トナーバインダーを提供する。

WO 03/081340 A1

明細書

電子写真用トナーバインダー及び電子写真用トナー

技術分野

- 5 本発明は電子写真、静電記録、静電印刷などに用いられる電子写真用トナーバインダーとトナーに関する。

背景技術

- 複写機、プリンタ等における画像の定着方式として一般的に採用されている熱
10 定着方式用の電子写真用トナーバインダーは、高い定着温度でもトナーが熱ロールに融着せず（耐ホットオフセット性）、定着温度が低くてもトナーが定着できること（低温定着性）や、微粒子とするための適度な衝撃強度などが求められる。この基本的な要求性能を満たすためにビスフェノール類から誘導されるアルコール性化合物を構成単位としたポリエステル樹脂を用いることが知られている（例
15 えば米国特許第4939059号明細書参照）。

近年、熱定着方式を用いた複写機やプリンタの耐久性に対する関心が高まり、複写機等を長期間繰り返し使用した後でも、安定した画像を形成することが強く要望されるようになってきた。

- 20 しながら従来、ポリエステル樹脂からなるトナーバインダーやトナーを用いると、長期ランニング性が十分でないという問題がある。

発明の要約

本発明者らは、長期ランニング性に優れた熱定着方式用のポリエステル系トナーバインダーを開発すべく鋭意検討した結果、本発明に到達した。

- 25 すなわち本発明は、ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル（A）を含有するアルコール成分と酸成分から構成されるポリエステル樹脂からなる電子写真用トナーバインダーであって、該ポリエステル樹脂中の未反応のビスフェノール類の含有量が15ppm以下であることを特徴とする電子写真用トナーバインダー；並びに該トナーバインダー、着色剤、及び必要により添加剤からなる

ことを特徴とする電子写真用トナーである。

以下、本発明を詳述する。

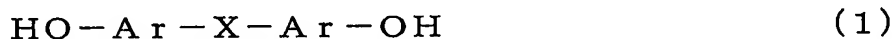
発明の詳細な開示

- 5 本発明のトナーバインダーに用いるポリエステル樹脂としては、アルコール成分と酸成分との重縮合物等が挙げられる。

アルコール成分としては、必須成分であるビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル（A）とその他のポリオール、酸成分としてはポリカルボン酸が挙げられる。

- 10 ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル（A）は、通常、ビスフェノール類にアルキレンオキサイド（以下AOと略記する）を付加して得られる。

ビスフェノール類としては、下記一般式（1）で示されるものが挙げられる。



- 15 [式中、Xは炭素数1～3のアルキレン基、 $-\text{SO}_2-$ 、 $-\text{O}-$ 、 $-\text{S}-$ 、または直接結合、Arは、ハロゲンもしくは炭素数1～30のアルキル基で置換されていてもよいフェニレン基を表す。]

- 具体的には、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールB、ビスフェノールAD、ビスフェノールS、トリクロロビスフェノールA、テトラクロロビスフェノールA、ジプロモビスフェノールF、2-メチルビスフェノールA、2, 6-ジメチルビスフェノールA、2, 2'-ジエチルビスフェノールFが挙げられ、これらは2種以上を併用することもできる。

- これらビスフェノール類に付加するAOとしては、炭素数が2～4のものが好ましく、具体的には、エチレンオキサイド（以下EOと略記する）、プロピレンオキサイド（以下POと略記する）、1, 2-、2, 3-、1, 3-又はiso-ブチレンオキサイド、テトラヒドロフラン（以下THFと記載する）、並びに
25 これらの2種以上の併用が挙げられる。これらの中で好ましくはEO及び／又はPOである。AOの付加モル数は、好ましくは2～10モル、更に好ましくは2～4モルである。

（A）のうち、トナーの定着性の観点から好ましいものは、ビスフェノールA

のEO及び／又はPO付加物（平均付加モル数2～4、特に2～3）である。

ビスフェノール類にAOを付加させる際、触媒を使用するが、触媒としては特に限定されないが、アルカリ触媒が好ましい。アルカリ触媒としては、アルカリ金属（例えば、リチウム、ナトリウム、カリウム、及びセシウム）の水酸化物、
5 及びアルカリ土類金属（例えば、マグネシウム、カルシウム、及びバリウム）の水酸化物等が挙げられる。これらのうち好ましいものは、水酸化カリウム及び水酸化セシウムである。

触媒の使用量は特に限定されないが、ビスフェノール類に対して、好ましくは0.0001～10%、更に好ましくは0.001～1%である。

10 上記及び以下において、特に記載の無い限り、%は重量%、比は重量比、部は重量部を表す。

AOを付加させる際には、ビスフェノール類とAOと触媒とを一括で仕込んで反応させてもよいし、ビスフェノール類と触媒の混合物に、必要により脱水後、AOを導入して反応させてもよいし、或いはビスフェノール類に触媒とAOとを
15 導入して反応させてもよい。これらの中で好ましいのは、ビスフェノール類と触媒の混合物にAOを導入して反応させる方法である。

ビスフェノール類にAOを付加させる際の反応温度は、好ましくは0℃～250℃、更に好ましくは20℃～180℃、特に好ましくは80℃～150℃、最も好ましくは85℃～120℃である。反応系内の圧力は、好ましくは0.5
20 ～6 kgf/cm² G、さらに好ましくは0.2～5 kgf/cm² Gであり、所定量のAOの投入終了後は、上記温度にて反応系内の圧力が平衡に達するまで熟成を行なう方法が例示できる。

反応は、必要により1種以上の溶剤の存在下で行ってもよい。溶剤を用いる場合は、反応後に減圧ストリッピング等により溶剤を除去する。溶剤としては、例
25 えば、水、アルコール（メタノール、エタノール等）、ケトン（アセトン等）、エーテル（THF等）、芳香族炭化水素（キシレン等）が挙げられる。

（A）中の未反応のビスフェノール類の含有量は、好ましくは15 ppm以下、更に好ましくは5 ppm以下、特に好ましくは1 ppm以下、最も好ましくは検出限界（0.1 ppm）以下である。15 ppm以下であれば、ポリエステル樹

脂中の未反応のビスフェノール類の含有量が15ppm以下である本発明のトナーバインダーが容易に得られ、トナーとしたときの長期ランニング性が良好となる。

本発明において、未反応のビスフェノール類の含有量は、以下の方法によって

5 測定される。

[ビスフェノール類の含有量の測定法]

サンプル3gを精秤し、クロロホルム30mlに溶解し、0.5mol/L・KOH30mlを加え混合する。二層に分離させた後水層を取り出し、塩酸を加えpHを3以下にする。更にクロロホルム30mlを加え混合し、二層に分離させた後クロロホルム層を取り出し、それに少量の無水硫酸ソーダを加えて混合した後、無水硫酸ソーダをデカンテーションで分離する。クロロホルム層を減圧下におきクロロホルムをストリッピングし、アセトニトリル3mlを加えストリッピング残物を溶解する。この溶液を液体クロマトグラフィー分析(LC分析)で測定する。予め各ビスフェノール類の濃度-面積の検量線を作成しておき、LC
15 での面積を測定後、検量線を使いビスフェノール類の濃度を求める。

LC分析の一例として下記が挙げられる。

LCシステム	: LC-6A (島津製作所製)
カラム	: ASAHIPAK GS-310 (7.5mmφ x 500mm)
20 溶離液	: アセトニトリル/水=40/60 (vol%)
流速	: 1.5ml/min
検出器	: SPD-10AVvp (島津製作所製)
検出波長	: 230nm
注入量	: 20μl

25 ポリオキシアルキレンエーテル(A)を得るのに、AO付加時にアルカリ触媒を使用した場合、これを除去する必要がある時には、通常、活性白土等の吸着剤に吸着させて、通常のろ過操作で重合物とアルカリ触媒とを分別する方法が行われる。この際、必要によりろ過助剤としてケイソウ土系ろ過助剤[例えば昭和化学工業(株)製のラヂオライト等]を用いることにより、ろ過操作に要する時間

を短縮することも可能である。

しかしながら、通常のろ過操作のみでAO付加物と上記触媒とを分別しただけでは、ビスフェノール類は殆ど除去されず、AO付加物中の未反応のビスフェノール類の含量は、ビスフェノール類の種類によっても異なるが、通常20ppm
5 ~5%である。

未反応のビスフェノール類の含有量が、前記のようにさらに少ないビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル(A)を得る方法は特に限定されないが、例えば次の(1)又は(2)の方法で精製することにより得られる。これらの方法は、繰り返し行ってもよいし、(1)と(2)を併用してもよい。

10 (1) ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテルと、アルミニウム、アルカリ土類金属及びアルカリ金属からなる群から選ばれる1種以上の金属の酸化物及び／若しくは水酸化物(B)と、水とを混合し、固形分をろ過することで未反応のビスフェノール類を除去する方法。

(2) ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテルを、有機溶剤と水との混合溶剤中でアルカリ性にして、5~40℃にて静置後分液し、未反応のビス
15 フェノール類を溶剤抽出し除去する方法。

(1)の方法の場合、(B)としては、ハイドロタルサイト、シリケート、並びにこれら以外の金属酸化物及び／若しくは水酸化物が挙げられ、2種以上を併用してもよい。

20 ハイドロタルサイトとしては、例えば、 $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ 及び $Mg_{4.5}Al_2(OH)_{13}CO_3 \cdot 3.5H_2O$ が挙げられる。

これらは天然に産する鉱物、或いは合成によって得られる化合物であり、西ドイツ特許公告第1592126号およびヨーロッパ特許公開第0207811号等に記載されている既知の物質である。これら天然および合成のハイドロタルサイトの Mg^{2+}/Al^{3+} の比は変動可能で約1~8であり、また、 OH^-/CO_3^{2-}
25 の比も変動可能で約10~20である。

シリケートとしては、例えば、 $2MgO \cdot 6SiO_2 \cdot xH_2O$ 及び $Al_2O_3 \cdot 9SiO_2 \cdot xH_2O$ が挙げられる。

これら以外のアルミニウム、アルカリ土類金属及びアルカリ金属からなる群か

ら選ばれる1種以上の金属の酸化物及び／若しくは水酸化物としては、例えば、 $Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 、 $2.5MgO \cdot Al_2O_3 \cdot xH_2O$ 、 $Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2CO_3 \cdot xH_2O$ 、及び $Mg_{0.7}Al_{0.3}O_{1.15}$ が挙げられる。

これらのうち好ましいのは、ハイドロタルサイト及び／又はシリケートであり、

- 5 更に好ましくは、(B)の少なくとも1部(好ましくは20%以上、特に30～95%)としてハイドロタルサイトを用いるものであり、特に好ましくは、少なくとも1部として $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ を用いるものである。

- (B)及び水の量は(B)の種類によって異なるが、未反応のビスフェノール類の除去効率及び生産コストの観点から、(A)100部に対して、何れもが好ましくは0.1～5部である。(B)及び水の量は何れも、更に好ましくは0.2～4部、特に好ましくは0.3～3部である。また、(B)と水の比は、好ましくは1～9:9～1、更に好ましくは3～7:7～3、特に好ましくは4～6:6～4である。
- 10

- (A)と(B)及び水とを混合する方法は特に限定はない。(A)が高粘度(例えば1Pa・s以上)であるか固体である場合には(A)を溶剤に溶解して溶液の状態で精製することができる。使用できる溶剤としては、例えばアルコール類(メタノール、エタノール及びイソプロパノール等)、ケトン類(アセトン、メチルエチルケトン及びメチルイソブチルケトン等)、エステル類(酢酸メチル、酢酸エチル及び酢酸n-ブチル等)、及びハロゲン系溶剤(クロロホルム、四塩
- 15 化炭素及び1,2-ジクロロエタン等)が挙げられる。溶剤で溶解した場合における濃度は(B)と水が混合できれば特に限定はなく〔例えば(A)の溶液中の(A)の含有量が10～99%〕、適度な粘度(例えば1Pa・s未満)に調整して使用すればよい。溶剤を使用した場合には精製後にストリッピング等の方法で脱溶剤を行えばよい。

- 25 混合温度は、好ましくは50～150℃であり、更に好ましくは70～120℃である。混合時間は、好ましくは10分～10時間であり、更に好ましくは20分～2時間である。混合は、必要により加圧下(好ましくは5kgf/cm²G以下)で行ってもよい。

混合時に系内をpH7～14に、好ましくは8～13のアルカリ性にすれば

(B) によるビスフェノール類の除去効果が更に高まる。アルカリ性にするのは前記のアルカリ金属の水酸化物やアミン類を添加することによって可能である。

上記アミン類としては、例えば、炭素数 1～12 のアルキルアミン（ジエチルアミン、トリエチルアミン等）、炭素数 2～12 のアルカノールアミン（モノエタノールアミン、ジエタノールアミン等）が挙げられる。

混合が終了すれば通常のろ過操作によって (B) を取り除く。

上記精製操作 1 回で目標とするビスフェノール類含有量に達しなければ、達するまで繰り返せばよい。

(2) の方法を用いる場合、有機溶剤としては、非水溶性のものが好ましく、芳香族炭化水素（例えばトルエン、キシレン）、脂肪族及び脂環式炭化水素（例えばシクロヘキサン、n-ヘキサン）等が挙げられる。有機溶剤と水の混合比は、特に限定されないが、好ましくは 1～9 : 9～1、更に好ましくは 2～8 : 8～2、特に好ましくは 3～7 : 7～3 である。

アルカリ性にする方法としては、(1) と同様のアルカリ金属の水酸化物やアミン類を添加する方法が挙げられる。pH は好ましくは 8～13 である。

静置温度は、通常 5～40℃、好ましくは 10～35℃であり、静置時間は分液可能な時間であれば特に限定されないが、好ましくは 5 分～10 時間である。

これらの方法のうち、好ましいのは (1) の方法である。

(1) および/または (2) の精製処理を行った後の、(A) 中の、アルミニウム、アルカリ金属及びアルカリ土類金属の合計含有量は、長期ランニング性の点から、好ましくは 2～75 ppm である。下限は更に好ましくは 5 ppm であり、上限は更に好ましくは 60 ppm である。上記の金属の合計含有量の範囲を満たす (A) は、(B) の種類や使用量を選択することにより得られる。

本発明において、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムの合計含有量は、以下の方法で各金属の含有量を測定し、その合計量を求めたものである。

[アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウム含有量の測定法]

サンプル 10 g をジメチルホルムアミド (DMF) 90 g に溶解させ、10% 溶液を作成する。この溶液を ICPS (Inductively Coupled Plasma Spectrometry) で測定する。あらかじめ作成し

た各対象金属の濃度一面積の検量線を使い、濃度を求める。

I C P S分析装置の一例を示すと、島津製作所製 I C P S - 8 0 0 0 などが挙げられる。

5 本発明に用いるポリエステル樹脂の原料であるアルコール成分中に、必要により用いるその他のポリオールとしては、(A) 以外のジオール (a)、3 価以上のポリオール (b) が挙げられる。

10 ジオール (a) としては、炭素数 2 ~ 3 6 のアルキレングリコール (エチレングリコール、1, 2 - プロピレングリコール、1, 3 - プロピレングリコール、1, 4 - ブタンジオール及び 1, 6 - ヘキサジオールなど) ; 炭素数 4 ~ 2 4 のアルキレンエーテルグリコール (ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール及びポリテトラメチレンエーテルグリコールなど) ; 炭素数 6 ~ 3 6 の脂
15 環式ジオール (1, 4 - シクロヘキサジメタノール及び水素添加ビスフェノール A など) ; 及び上記脂環式ジオールの A O 付加物 (付加モル数 2 ~ 2 0) など
15 が挙げられる。これらは 2 種以上併用して用いることもできる。

上記 A O としては炭素数 2 ~ 4 のものが好ましく、E O 及び / 又は P O が更に好ましい [以下に述べる化合物の A O についても同様]。

20 これらのうち好ましいものは、炭素数 2 ~ 1 2 のアルキレングリコール、特にエチレングリコールである。また (a) の水酸基価は、1 8 0 ~ 1 8 5 0 (m g K O H / g、以下の水酸基価も同じ) が好ましい。

25 ポリオール (b) としては、3 ~ 8 価又はそれ以上の脂肪族多価アルコール (グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール及びソルビトールなど) ; 上記脂肪族多価アルコールの A O 付加物 (付加モル数 2 ~ 2 0) ; トリスフェノール類 (トリスフェノール P A など) ; ノボ
25 ラック樹脂 (フェノールノボラック及びクレゾールノボラックなど : 平均重合度 3 ~ 6 0) ; 上記トリスフェノール類の A O 付加物 (付加モル数 2 ~ 2 0) ; 及び上記ノボラック樹脂の A O 付加物 (付加モル数 2 ~ 2 0) などが挙げられる。
これらは 2 種以上併用して用いることもできる。

これらのうち好ましいものは、3 ~ 8 価又はそれ以上の脂肪族多価アルコール、

及びノボラック樹脂のAO付加物であり、特に好ましいものはノボラック樹脂のAO付加物である。また(b)の水酸基価は、150～1850が好ましい。

なお、アルコール成分として、ジオール(a)又は3価以上のポリオール(b)の低級(炭素数1～8)アルカン酸エステルを用いてもよい。

- 5 ポリエステル樹脂を構成する酸成分としては、ジカルボン酸(c)、3価以上のポリカルボン酸(d)が挙げられる。

ジカルボン酸(c)としては、炭素数4～36のアルカンジカルボン酸(コハク酸、アジピン酸、セバシン酸及びドデセニルコハク酸など)；炭素数4～36のアルケンジカルボン酸(マレイン酸及びフマル酸など)；炭素数8～36の芳香族ジカルボン酸(フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸及びナフタレンジカルボン酸など)などが挙げられる。これらは2種以上を併用して用いることもできる。

- 10 これらのうち好ましいものは、炭素数4～20のアルケンジカルボン酸及び炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸であり、特に好ましくは、マレイン酸、フマル酸、及びテレフタル酸である。また(c)の酸価(mg KOH/g、以下の酸価も同じ)は180～1250が好ましい。

ポリカルボン酸(d)としては、3価～6価又はそれ以上のポリカルボン酸が好ましく、具体的には、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸(トリメリット酸、ピロメリット酸など)、不飽和カルボン酸のビニル重合体(スチレン/マレイン酸共重合体、スチレン/アクリル酸共重合体、 α -オレフィン/マレイン酸共重合体、スチレン/フマル酸共重合体など)などが挙げられる。これらは2種以上を併用して用いることもできる。これらのうち好ましいものは、炭素数9～20の芳香族ポリカルボン酸であり、特に好ましいものはトリメリット酸、及びピロメリット酸である。また(d)の酸価は150～800が好ましい。

- 25 なお、酸成分として、ジカルボン酸(c)又は3価以上のポリカルボン酸(d)の、酸無水物又は低級アルキル(炭素数1～4)エステル(メチルエステル、エチルエステル、イソプロピルエステルなど)を用いてもよい。また好ましいカルボン酸の、酸無水物又は低級アルキルエステルも同様に好ましい。

また、(a)～(d)の他にもヒドロキシカルボン酸(ヒドロキシステアリン

酸及び硬化ヒマシ油脂肪酸など)を用いることができる。

本発明のポリエステル樹脂からなるトナーバインダーを用いてモノクロ複写機等に有用である低光沢画像を得る場合は、(A*) [(A) 及び必要により (a) を表す] 及び (c) と共に (b) 及び/又は (d) を用いた非線状のポリエステルが好ましく、(A*)、(b)、(c) 及び (d) の4成分からなるポ
5 リエステルが特に好ましい。(b) と (d) の両方を用いることで耐ホットオフセット性がより向上する。

(b) 及び (d) の比率は、(b) と (d) のモル数の和が (A*) ~ (d) のモル数の合計に対して、好ましくは0.1~40モル%、更に好ましくは0.
10 5~25モル%、特に1~20モル%である。(c) と (d) とのモル比は、任意の割合でよいが、好ましくは90/10~20/80、特に85/15~30/70である。

フルカラー複写機等に有用である高光沢画像を得る場合は、(A*) 及び (c) を用いた線状ポリエステル、又は (A*) 及び (c) に、更に (b) 及び
15 /又は (d) を併用した非線状ポリエステルが好ましい。

(b) 及び/又は (d) の比率は、(b) と (d) のモル数の和が (A*) ~ (d) のモル数の合計に対して、好ましくは0~20モル%、更に好ましくは0~15モル%、特に0~10モル%である。

トナーバインダー用ポリエステル樹脂は、THF不溶分を0~70%含有して
20 いることが好ましい。モノクロ複写機用に用いる場合は、更に好ましくは15~60%、特に20~50%である。70%以下でより良好な低温定着性が得られる。

尚、THF不溶分及びTHF可溶分は以下の方法で得られる。

200mlの共栓付きマイヤーフラスコに、試料約0.5gを精秤し、THF
25 50mlを加え、3時間攪拌還流させて冷却後、グラスフィルターにて不溶分をろ別する。

THF不溶分の重量%は、グラスフィルター上の樹脂分を80℃で3時間減圧乾燥した後の重量と試料の重量比から算出する。

後述する分子量の測定には、このろ液 (THF可溶分) を使用する。

本発明に用いるポリエステル樹脂において、全アルコール成分中の（Ａ）の割合は、通常任意に設定できるが、トナーの保存性と定着性能及び粉碎性のバランスの観点から、（Ａ）がアルコール成分の２０モル％以上であることが好ましく、更に好ましくは６０モル％以上、特に８０モル％以上である。

- ５ アルコール成分と酸成分の比率は、水酸基〔OH〕とカルボキシル基〔COOH〕の当量比〔OH〕／〔COOH〕として、好ましくは２／１～１／２、更に好ましくは１．５／１～１／１．５、特に好ましくは１．４／１～１／１．４である。また使用するアルコール成分と酸成分の種類は、最終的に調製されるポリエステル樹脂からなるトナーバインダーのガラス転移点（ T_g ）が４０～９０℃
- 10 （特に４５～７０℃）となるよう分子量調整も考慮して選択されるのが好ましい。

尚、上記及び以下において、 T_g はセイコー電子工業（株）製 DSC 20, SSC/580を用いて、ASTM D 3418-82に規定の方法（DSC法）で測定される。

- ポリエステル樹脂における未反応のビスフェノール類の含有量は、通常１５ p p m以下、好ましくは１０ p p m以下、更に好ましくは３ p p m以下、特に好ましくは検出限界（０．１ p p m）以下である。１５ p p mを越えると、トナーとしたときの長期ランニング性が不良となる。
- 15

- ポリエステル樹脂のTHF可溶分の、ゲルパーミエーションクロマトグラフィ（以下GPCと略記する）により得られる数平均分子量（ M_n ）は、好ましくは
- 20 １５００～１００万、更に好ましくは２０００～１０万、特に好ましくは４０００～５万である。重量平均分子量（ M_w ）は、好ましくは５０００～５００万、更に好ましくは１万～２００万である。また、１５００～１００万に分子量の極大値を有すれば、耐熱保存性及び粉体流動性が良好となり、好ましい。

- 上記及び以下においてポリエステル樹脂の分子量は、GPCを用いて以下の条件で測定される。
- 25

装置 : 東ソー製 HLC-8120

カラム : TSK gel GMHXL (2本)

 TSK gel Multipore HXL-M (1本)

測定温度 : ４０℃

試料溶液 : 0.25%のTHF溶液

溶液注入量 : 100 μ l

検出装置 : 屈折率検出器

基準物質 : ポリスチレン

- 5 ポリエステル樹脂のT_gは、好ましくは40～90℃、更に好ましくは45～70℃である。T_gが40℃～90℃の範囲では、トナーとしたときの耐熱保存安定性と低温定着性がより良好となる。また、ポリエステル樹脂の酸価は、好ましくは0.1～80、さらに好ましくは1～60である。水酸基価は、好ましくは0.1～100、さらに好ましくは1～80である。
- 10 本発明に用いるポリエステル樹脂は、アルコール成分〔(A)並びに、必要により(a)及び／又は(b)〕と、酸成分〔(c)、(d)、及びそれらの酸無水物もしくは低級アルキルエステルから選ばれる1種以上〕を、エステル化触媒の存在下で重縮合させることにより得られる。また、上記アルコール成分とAO及び酸無水物とを反応させてもよい。反応温度としては、特に制限はないが、好ましくは160℃～250℃、更に好ましくは175～240℃、特に好ましくは185～230℃である。160～250℃にすることで、反応中の熱分解によるビスフェノール類の生成を極めて少なくさせることが容易となる。
- 15

エステル化触媒の例としては、スズ含有触媒（例えばジブチルチンオキサイド）、チタン含有触媒（テトラブチルチタネート；カルボン酸チタン、例えばテ
20 レフタル酸チタン；カルボン酸チタニル塩、例えばシュウ酸チタニルカリウム；等）が挙げられる。

本発明のトナーバインダーには、本発明のトナーバインダーの必須成分であるポリエステル樹脂とともに、ポリエステル樹脂の特性を損なわない範囲で他の樹脂も含有させることができる。

- 25 他の樹脂としては、本発明以外のポリエステル樹脂〔(A)を構成単位に含まないポリエステル樹脂〕、スチレン系樹脂〔スチレンとアルキル（メタ）アクリレート
の共重合体、及びスチレンとジエン系モノマーとの共重合体等〕、エポキシ樹脂（ビスフェノールAとエピクロロヒドリンの付加縮合物等）、ウレタン樹脂（ジオールとジイソシアネートの重付加物等）などが挙げられる。他の樹脂の

Mwは、好ましくは1000～200万である。

これら他の樹脂の含有量は、トナーバインダーの重量を基準として、好ましくは0～80%、更に好ましくは0～49%、特に好ましくは0～30%である。

本発明の電子写真用トナーは、本発明のトナーバインダー及び着色剤からなり、

- 5 必要により離型剤、荷電制御剤及び流動化剤など種々の添加剤等を含有させることができる。

着色剤としては公知の染料、顔料及び磁性粉を用いることができる。具体的には、カーボンプラック、スーダンプラックSM、ファーストイエローG、ベンジジンイエロー、ピグメントイエロー、インドファーストオレンジ、イルガシンレ
10 ッド、バラニトアニリンレッド、トルイジンレッド、カーミン、ピグメントオレンジR、レーキレッド2G、ローダミンFB、ローダミンBレーキ、メチルバイオレットBレーキ、フタロシアニンブルー、ピグメントブルー、ブリリアントグリーン、フタロシアニングリーン、オイルイエローGG、カヤセットYG、オラゾールブラウンB、オイルピンクOP、マグネタイト、鉄黒などが挙げら

- 15 れる。

着色剤の含有量は、染料又は顔料を使用する場合は、トナーバインダーの重量に基づいて、好ましくは0.5～15%、更に好ましくは0.6～10%である。磁性粉を使用する場合は、好ましくは20～150%、さらに好ましくは40～120%である。

- 20 離型剤としては、軟化点50～170℃のワックス類等が挙げられる。ワックス類としては、ポリオレフィン樹脂類〔ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン- α -オレフィン（炭素数3～8）共重合体、フィッシャートロプシュワックス、ポリメチレンなど〕、パラフィン類（ n -パラフィン、イソパラフィンなど）、エステルワックス類（カルナウバワックス、モンタンワックス、ライスワ
25 ックス等）、炭素数30以上の脂肪族アルコール、炭素数30以上の脂肪酸及びこれらの混合物等が挙げられる。

トナー中の離型剤の含有量は、トナーバインダーの重量に基づいて、好ましくは0～30%、更に好ましくは1～20%である。

荷電制御剤としては、例えば、ニグロシン染料、4級アンモニウム塩化合物、

4級アンモニウム塩基含有ポリマー、含金属アゾ染料、サリチル酸金属塩、スルホン酸基含有ポリマー、含フッ素系ポリマー及びハロゲン置換芳香環含有ポリマーが挙げられる。

トナー中の荷電制御剤の含有量は、トナーバインダーの重量に基づいて、好ましくは0～5%である。

流動化剤としては、コロイダルシリカ、アルミナ粉末、酸化チタン粉末及び炭酸カルシウム粉末など通常用いられるものが使用でき、使用量はトナーバインダーの重量に基づいて、好ましくは0～5%である。

これらの添加剤の合計含有量は、トナーバインダーの重量に基づいて、好ましくは0～40%、更に好ましくは1～25%である。

本発明のトナーの製造法としては、公知の混練粉碎法などが挙げられる。上記トナー構成成分を乾式ブレンドした後、熔融混練し、その後、ジェットミルなどを用いて微粉碎し、更に風力分級してトナー粒子を得る。粒径D50は、好ましくは2～20 μ mである。

本発明の電子写真用トナーは必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライト、マグネタイト、及び樹脂（アクリル樹脂、シリコーン樹脂など）により表面をコーティングしたフェライトなどのキャリアー粒子と混合されて電氣的潜像の現像剤として用いられる。また、キャリアー粒子のかわりに帯電ブレードなどの部材と摩擦し、電氣的潜像を形成することもできる。

次いで、公知の熱ロール定着方法などにより支持体（紙、ポリエステルフィルムなど）に定着して記録材料とされる。

発明を実施するための最良の形態

以下実施例により本発明を更に説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。尚、未反応のビスフェノールAの含有量、並びに、アルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムの合計含有量は、前記の方法による。

トナーの評価は以下の試験方法により行った。

(1) 最低定着温度 (MFT)、ホットオフセット発生温度 (HOT)、および長期ランニング性

トナー 30 部とフェライトキャリア（パウダーテック社製、F-150）80 部を均一混合し二成分現像剤として試験する。

- 市販複写機 [AR 5030、シャープ（株）製] を用いて現像した未定着画像を、市販フルカラープリンタ [LBP-2160、キヤノン（株）製] の定着ユニットを改造し熱ローラー温度を可変にした定着機でプロセススピード 80 mm / s e c で定着する。定着画像を布パッドで擦った後の画像濃度の残存率が 70 % 以上となる熱ローラー温度を最低定着温度（MFT）とする。また目視判定でホットオフセットが発生し始める温度をホットオフセット発生温度（HOT）とする。また、上記複写機にてトナーを補給しながらテストチャートを用いて 5 万枚複写を行ったときの画像ムラ（画像上に発生する黒点などの汚れ、文字の中ぬけ）を目視判定し、長期ランニング性を評価した。

- | | | |
|----|---------------------------|---|
| | 画像ムラが認められない | ◎ |
| | 画像ムラが僅かに認められる | ○ |
| | 画像ムラが画像へ僅かに影響を与える程度に認められる | △ |
| 15 | 画像ムラが画像へ顕著に影響する程度に認められる | × |

(2) トナー流動性

ホソカワミクロン製パウダーテスターでトナーの静かさ密度を測定し、トナー流動性を下記基準で判定する。○△以上が実用範囲である。

- | | | | | | |
|----|-------|------------------|---|--------|----|
| | 静かさ密度 | 36 g / 100 ml 以上 | : | トナー流動性 | ◎ |
| 20 | | 33 ~ 36 | : | | ○ |
| | | 30 ~ 33 | : | | ○△ |
| | | 27 ~ 30 | : | | △ |
| | | 27 未満 | : | | × |

25 製造例 1

攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレーブに、ビスフェノール A 228 部（1 モル）、水酸化カリウム 2 部を入れ、100℃で PO 120 部（2.06 モル）を 3 時間反応させた。得られた生成物は室温で極めて粘調であった。未反応のビスフェノール A の量を測定したところ 200 ppm であった。

この生成物 350 部に「キョーワード 500」〔協和化学工業（株）製： $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$] 5.2 部、「キョーワード 600」〔協和化学工業（株）製： $2\text{MgO} \cdot 6\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$] 5.2 部、及び水 5.2 部を投入し、90℃で30分攪拌した。その後ろ過を行って「キョーワード 500」及び「キョーワード 600」を除去して、脱水後、ビスフェノール A の PO2 モル付加物を得た。このものの未反応のビスフェノール A の含有量は 0.1 ppm であった。またアルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムの合計含有量は 28 ppm であった。

10 製造例 2

PO120 部（2.06 モル）を EO91 部（2.06 モル）に代える以外は製造例 1 と同様にして反応を行った。得られた生成物は室温で白色固体であった。未反応のビスフェノール A の量を測定したところ 160 ppm であった。この生成物 321 部に「キョーワード 500」5.2 部、「キョーワード 600」5.2 部、及び水 5.2 部を投入し、90℃で30分攪拌した。その後ろ過を行って「キョーワード 500」及び「キョーワード 600」を除去して、脱水後、ビスフェノール A の EO2 モル付加物を得た。このものの未反応のビスフェノール A の含有量は 0.1 ppm であった。またアルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムの合計含有量は 25 ppm であった。

20

比較製造例 1

製造例 1 と同様に、攪拌及び温度調節機能の付いたステンレス製のオートクレーブに、ビスフェノール A 228 部（1 モル）、水酸化カリウム 2 部を入れ、100℃で PO120 部（2.06 モル）を 3 時間反応させた。得られた生成物は室温で極めて粘調であった。吸着剤（活性白土）5.2 部及びろ過助剤（「ラヂオライト」〔昭和化学工業（株）製〕2 部を用いて触媒を除去して、ビスフェノール A の PO2 モル付加物を得た。このものの未反応のビスフェノール A の含有量は 195 ppm であった。またアルカリ金属、アルカリ土類金属及びアルミニウムの合計含有量は 90 ppm であった。

実施例 1

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、製造例 1 で得られたビスフェノール A の PO 2 モル付加物 7 3 9 部、テレフタル酸 1 7 6 部、無水マレイン酸 7 8 部及び縮合触媒としてジブチルチンオキサイド 3 部を入れ、2 0 0 °C で窒素気流下に生成する水を留去しながら 1 0 時間反応させた。次いで 1 0 0 mm H g の減圧下に反応させ、軟化点が 1 0 4 °C になった時点で取り出して、ポリエステルトナーバインダー (C-1) を得た。

(C-1) の酸価は 2、水酸基価は 3 0、T g は 6 5 °C、M n は 4 4 0 0、M w は 1 3 0 0 0、未反応のビスフェノール A の含有量は検出限界 (0. 1 p p m) 以下であった。

実施例 2

冷却管、攪拌機及び窒素導入管の付いた反応槽中に、製造例 1 で製造したビスフェノール A の PO 2 モル付加物 3 0 9 部、製造例 2 で製造したビスフェノール A の EO 2 モル付加物 3 5 5 部、フェノールノボラック (平均重合度約 5) の EO 5 モル付加物 2 1 部、テレフタル酸 1 2 1 部、フマル酸 7 4 部及び縮合触媒としてジブチルチンオキサイド 3 部を入れ、2 1 0 °C で窒素気流下に生成する水を留去しながら 1 0 時間反応させた後、5 ~ 2 0 mm H g の減圧下に反応させ、酸価が 2 以下になるまで反応させた。次いで、無水トリメリット酸 8 7 部を加え、常圧下で 1 時間反応させた後、2 0 ~ 4 0 mm H g の減圧下で反応させ軟化点が 1 2 1 °C になった時点で取り出して、ポリエステルトナーバインダー (C-2) を得た。

(C-2) の酸価は 3 0、水酸基価は 2 8、T g は 5 9 °C、M n 6 2 0 0、M w は 2 0 4 0 0、未反応のビスフェノール A の含有量は検出限界以下であった。

実施例 3

(C-1) 5 0 0 部、(C-2) 5 0 0 部をプラストミルに入れ、2 2 0 °C で 5 分間攪拌して熔融混合し、トナーバインダー (C-3) を得た。

(C-3) の酸価は12、水酸基価は27、 T_g は61.5℃、 M_w は366000、 M_n は4400、未反応のビスフェノールAの含有量は検出限界以下であった。

5 実施例4

トナーバインダー(C-1)100部、シアニンブルーKRO〔山陽色素(株)製〕4部及びカルナバワックス(軟化点82℃)4部を二軸混練機〔(株)池貝製PCM-30〕で熔融混合した。混練物を冷却後、粗粉碎し、超音速ジェット粉碎機ラボジェット〔日本ニューマチック工業(株)製〕を用いて微粉碎した後、気流分級機〔日本ニューマチック工業(株)製MDS-I〕で分級し、粒径D50が約9 μ mのトナー粒子を得た。ついで、トナー粒子108部と流動化剤〔日本アエロジル(株)製アエロジルR972〕0.7部とを混合(外添)して、トナー(T1)を得た。評価結果を表1に示す。

15 実施例5

トナーバインダー(C-2)100部、カーボンブラック〔三菱化学(株)製MA-100〕4部及びビスコール550P〔軟化点150℃;三洋化成工業(株)製〕4部を二軸混練機〔(株)池貝製PCM-30〕で熔融混合した。混練物を実施例4と同様にして、トナー(T2)を得た。評価結果を表1に示す。

20

実施例6

トナーバインダー(C-3)100部、カーボンブラック〔三菱化学(株)製MA-100〕4部及びサゾールワックス(軟化点98℃)4部を二軸混練機〔(株)池貝製PCM-30〕で熔融混合した。混練物を実施例4と同様にして、電子写真用トナー(T3)を得た。評価結果を表1に示す。

25

比較例1

製造例1で製造したビスフェノールAのPO2モル付加物を比較製造例1で製造したビスフェノールAのPO2モル付加物に代える以外は実施例1と同様にし

て比較トナーバインダー（HC-1）を得た。

（HC-1）の酸価は2、水酸基価は30、 T_g は65℃、 M_n は4450、 M_w は13000、未反応のビスフェノールAの含有量は134ppmであった。

5 比較例2

（C-1）を（HC-1）に代える以外は、実施例4と同様にして比較トナー（HT1）を得た。評価結果を表1に示す。

表1

トナーNo.	MFT (℃)	HOT (℃)	トナー 流動性	長期ラン ニング性	ビスフェノールA 含有量 (ppm)
(T1)	120	200	◎	○	検出限界以下
(T2)	130	235	◎	○	検出限界以下
(T3)	120	230	◎	○	検出限界以下
(HT1)	120	200	◎	△	123

20 産業上の利用の可能性

本発明の電子写真用トナーバインダーを用いることにより、定着温度幅が広く、かつ流動性が良いというビスフェノール類のオキシアルキレンエーテルを用いたポリエステル樹脂の持つ特性を維持したまま、長期ランニング性に優れたトナーを容易に得ることができる。また、環境負荷の疑いのあるビスフェノール類の含有量が、きわめて少ないので、環境への影響も小さい。

請求の範囲

1. ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル (A) を含有するアルコール成分と酸成分から構成されるポリエステル樹脂からなる電子写真用トナー
- 5 バインダーであって、該ポリエステル樹脂中の未反応のビスフェノール類の含有量が 1 5 p p m 以下であることを特徴とする電子写真用トナーバインダー。
2. ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル (A) が、1 5 p p m を越える未反応のビスフェノール類を含有しないものである請求の範囲第 1 項記載の電子写真用トナーバインダー。
- 10 3. アルコール成分が、ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル (A) を 2 0 ~ 1 0 0 モル% 含有する請求の範囲第 1 項記載の電子写真用トナーバインダー。
- 15 4. ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル (A) が、アルカリ下での溶剤抽出、及び／又は、水の存在下での、アルミニウム、アルカリ土類金属及びアルカリ金属からなる群より選ばれる 1 種以上の金属の酸化物及び／又は水酸化物 (B) による処理により精製されたビスフェノール類の炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキサイド付加物である請求の範囲第 1 項記載の電子写真用トナーバインダー。
- 20 5. 金属の酸化物及び／又は水酸化物 (B) が、ヒドロタルサイト及び／又はシリケートである請求の範囲第 4 項記載の電子写真用トナーバインダー。
- 25 6. ビスフェノール類のポリオキシアルキレンエーテル (A) が、アルミニウム、アルカリ土類金属及びアルカリ金属を合計で 2 ~ 7 5 p p m 含有する請求の範囲第 4 項記載の電子写真用トナーバインダー。

7. 請求の範囲第1～6項のいずれか1項に記載の電子写真用トナーバインダー、着色剤、及び必要により添加剤からなることを特徴とする電子写真用トナー。

5

10

15

20

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/03625

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ G03G9/087

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ G03G9/087

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2000-137350 A (Ricoh Co., Ltd.), 16 May, 2000 (16.05.00), Full text (Family: none)	1-3, 7 4-6
X A	JP 2000-298374 A (Ricoh Co., Ltd.), 24 October, 2000 (24.10.00), Full text (Family: none)	1-3, 7 4-6

☐

Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
"E" earlier document but published on or after the international filing date
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
15 July, 2003 (15.07.03)

Date of mailing of the international search report
29 July, 2003 (29.07.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ G03G 9/087

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X A	J P 2000-137350 A (株式会社リコー) 2000. 05. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 7 4-6
Y A	J P 2000-298374 A (株式会社リコー) 2000. 10. 24, 全文 (ファミリーなし)	1-3, 7 4-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

15. 07. 03

国際調査報告の発送日

29.07.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

浅野 美奈



2H 9312

電話番号 03-3581-1101 内線 3231